Über eine neue Synthese
des
β-Pipecolins und eine Darstellung von δ-Valerolacton.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen
öffentlich zu verteidigen

am 5. Juli 1893

von

Robert Funk

aus Berlin.

Opponenten:

Herr Dr. phil. A. Junghahn.
„ Dr. phil. E. Schmidt.
„ cand. theol. P. Felgentreu.

Berlin 1893.

Druck von J. Kerskes, Niederwallstr. 22.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom **Verfasser.**

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0060

Allgemeiner Teil.

Eine grofse Reihe von Fettkörpern ist im stande, Ringbildungen einzugehen. Dieser Prozefs kann sich erstens in der Weise vollziehen, dafs mehrere Moleküle unter Polymerisation zusammentreten oder unter Austritt von Wasser etc. sich zusammenschliefsen. So gelang es z. B. Berthelot, das Acetylen zu Benzol zu polymerisieren, Kane (1838) kondensierte drei Moleküle Aceton zu Mesitylen, Hermann[1]) endlich bewirkte durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäurediaethylester eine Kondensation zu Succinylbernsteinsäureester.

Bei einer zweiten Art von Ringschliefsung bildet sich der Ring nicht aus den Bruchstücken mehrerer Moleküle, sondern dadurch, dafs aus einem Molekül die Elemente von Wasser etc. austreten.

Bei der vorliegenden Untersuchung sind zwei Fälle von Ringschliefsungen innerhalb eines Moleküls beobachtet worden; ich möchte daher einige Bemerkungen über Reaktionen dieser Art vorausschicken.

Durch die Fähigkeit, ringförmige Verbindungen durch innere Kondensation zu bilden, sind besonders

---

1) Hermann, A. 211, p. 306; Ber. 16, p. 1411.

gewisse zweibasische Säuren, halogenierte und Oxysäuren, Diamine und halogenierte Amine ausgezeichnet. Es hat sich gezeigt, dafs die Tendenz zur Bildung fünf- und sechsgliedriger Ringe besonders grofs ist, während Ringe mit weniger als fünf oder mehr als sechs Gliedern viel seltener beobachtet worden sind.

Die nachstehend angeführten Thatsachen mögen dazu dienen, die eben erwähnte Regelmäfsigkeit zu bestätigen.

1. Ringbildung aus zweibasischen Säuren und ihren Amiden.

Die Bernsteinsäure bildet durch Destillation das Anhydrid nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{array}\!\!\!\!> O.$$

Dagegen zerfällt die Isobernsteinsäure beim Erhitzen in Kohlensäure und Propionsäure:

$$CH_3\,CH \begin{array}{l} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{array} = CO_2 + CH_3 \,.\, CH_2 \,.\, COOH;$$

denn die die Wasserreste enthaltenden Carboxylgruppen sind nur durch eine CH_2-Gruppe getrennt, so dafs das Anhydrid nur einen viergliedrigen Ring vorstellen würde.

Glutarsäure $CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2 - CO_2H \\ \diagdown CH_2 - CO_2H \end{array}$ und Brenzweinsäure $\begin{array}{l} CH_3 - CH - CO_2H \\ \qquad\;\;\, | \\ \qquad\; CH_2 - CO_2H \end{array}$ folgen wiederum der Regel und bilden ringförmige Anhydride.

Ein siebengliedriger Anhydridring hingegen, welcher aus der Adipinsäure entstehen müfste, ist nicht erhalten worden.

Ganz analog den zweibasischen Säuren selbst verhalten sich ihre Amide und Aminsäuren, welche leicht unter Abspaltung von Ammoniak resp. Wasser die sogenannten Imide bilden.

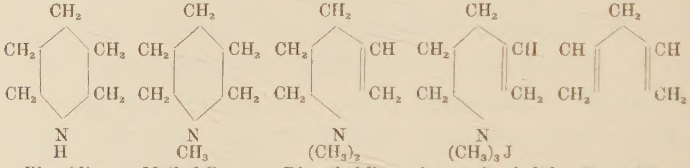
2. Ringbildung aus Diaminen und halogenierten Aminen.

Diese Körper können ebenfalls, wenn die beiden Amidogruppen resp. Amidogruppe und Halogen durch mehrere C-Atome von einander getrennt sind, ringförmig constituierte Verbindungen liefern, indem sie unter geeigneten Bedingungen die Elemente eines Moleküls Ammoniak resp. Halogenwasserstoff abspalten und dadurch „Imine“ bilden. Da eine solche Iminbildung in dieser Arbeit beobachtet wurde, so sei es mir gestattet, einiges Allgemeine über diese Körper, sowie die Synthesen derselben, soweit sie hier von Wichtigkeit sind, anzuführen.

Imine kann man auffassen als Ammoniak, in dem zwei Wasserstoffatome durch ein zweiwertiges Alkoholradikal ersetzt sind. Sie sind also den sekundären Basen der Formel $N.H.R.R_1$ sehr ähnlich, unterscheiden sich aber wesentlich von denselben durch das Verhalten der aus ihnen erhältlichen quaternären Ammoniumjodide. Beide Körper geben nämlich zunächst bei der Einwirkung von Jodmethyl tertiäre Basen $R:NCH_3$ (I) und $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}{>}NCH_3$ (II) und weiter Ammoniumjodüre

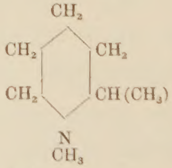
$$R:NCH_3.CH_3J \text{ (III) und } \genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}{>}NCH_3.CH_3J \text{ (IV)};$$

während aber die aus den sekundären Basen gewonnenen Jodide (IV) beim Behandeln mit Kali oder Silberoxyd entweder die tertiären Basen (II) regenerieren oder andere tertiäre Basen bilden,[1]) in welchen eins der Radikale R oder R_1 durch eine Methylgruppe ersetzt ist, erhält man aus den Jodiden der Formel III durch Behandeln mit Kali oder Silberoxyd dimethylierte flüchtige Basen, welche wieder Jodmethyl aufnehmen und alsdann durch abermaliges Behandeln mit Kali oder Silberoxyd Trimethylamin abspalten unter Bildung eines ungesättigten Körpers z. B. nach folgendem Schema:



Piperidin   Methyl P-.   Dimethyl P-.   Ammoniumjodid   Piperylen.

Erwähnt sei noch, dafs die hier angegebene, zuerst von Ladenburg aufgestellte Konstitution des Dimethylpiperidins durch neuere Untersuchungen von Merling[2]) bestätigt worden, und dafs somit die ursprünglich von Hofmann angenommene Formel:



unhaltbar geworden ist.

Für die vorliegende Arbeit kommen nur solche Imine in Betracht, welche wie das Pyrrolidin

---

1) Lossen, Annal. 181, p. 377.

2) Merling, Annal. 261, p. 310 ff.

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \!\!>\! NH \text{ und Piperidin } CH_2 \!\!<\!\! \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ \\ CH_2 - CH_2 \end{array} \!\!>\! NH$$

den zweiwertigen Rest eines gesättigten Alkohols am Stickstoff enthalten, im Gegensatz zu Körpern wie

$$\text{Pyrrol } \begin{array}{l} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{array} \!\!>\! NH \text{ und Pyrrolin } \begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \\ CH \;= CH \end{array} \!\!>\! NH,$$

in denen der Rest von ungesättigten Kohlenwasserstoffen anzunehmen ist.

Nur Imine der ersteren Art sind bisher auf synthetischem Wege durch Ringschliefsung erhalten worden. So stellte Ladenburg[1]) durch Erhitzen des salzsauren Pentamethylendiamins Piperidin, aus dem entsprechenden Tetramethylendiaminsalz das Pyrrolidin dar; auch die Synthese des Trimethylenimins[2]) gelang ihm auf ganz analoge Weise. Das angebliche Aethylenimin aus Aethylendiamin hat sich dagegen als Diaethylendiamin (Piperazin) erwiesen. Gabriel[3]) versuchte, das Aethylenimin durch Erhitzen des freien Bromaethylamins darzustellen, erhielt jedoch bromwasserstoffsaures Vinylamin:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \,.\, NH_2, HBr. \end{array}$$

Dagegen gelang es diesem Forscher,[4]) aus dem nächst höheren Homologen des Bromaethylamins, dem γ-Brompropylamin, durch Abspaltung von Bromwasserstoff eine Base zu erhalten, welche anscheinend mit

1) Ber. 18, p. 2956, 3100.
2) Ber. 23, p. 2727.
3) Ber. 21, p. 2664.
4) S. Gabriel u. J. Weiner, B. 21, p. 2669.

Ladenburgs Trimethylenimin identisch ist. Dieselbe würde nach folgender Gleichung entstanden sein:

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2Br\\ CH_2NH_2\end{array}\right. = CH_2\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ CH_2\end{array}\right\rangle NH, HBr.$$

Doch verläuft die Reaktion keineswegs glatt; die Ausbeute ist gering, und es tritt als Nebenprodukt eine Base auf von der Zusammensetzung $C_6H_{14}N_2$, die sich durch Senföl- und Isonitril-Reaktion als eine primäre Base erwies.

Dasselbe synthetische Prinzip hat Gabriel bei einer Darstellung des Pyrrolidins[1]) in Anwendung gebracht. Er ging von dem γ-Chlorbutyronitril aus; in diesem ersetzte er zunächst das Chlor durch C_6H_5O (vermittelst Phenolnatrium), nunmehr wurde das Nitril zu dem entsprechenden Amin reduziert, und alsdann die Phenoxy-Gruppe durch Erhitzen mit starker Salzsäure wiederum gegen Chlor ausgetauscht. Das erhaltene Produkt war salzsaures δ-Chlorbutylamin, welches mit Kalilauge destilliert unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Ringbildung Pyrrolidin ergab.

Nachdem diese Synthese gelungen war, durfte man hoffen, auf ganz analogem Wege auch zum Piperidin zu gelangen: es handelte sich nun um die Gewinnung des ε-Chloramylamins, welche auf folgende Weise gelang.[2]) Trimethylenchlorbromid wurde durch Natriumphenolat in γ-Chlorpropylphenyläther verwandelt, dieser alsdann mit Natriummalonester zu γ-Phenoxypropylmalonester kondensiert nach folgender Gleichung:

---

[1]) Ber. 24, p. 3231.

[2]) Gabriel, Ber. 25, p. 415.

$$C_6H_5O(CH_2)_3Cl + NaCH(CO_2C_2H_5)_2 =$$
$$C_6H_5O(CH_2)_3 . CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaCl.$$

Den Ester verwandelte man nach Verseifung und Abspaltung der Elemente der Kohlensäure in δ-Phenoxybutyronitril $C_6H_5O(CH_2)_4 . CN$; durch Reduktion entstand daraus das Amin, welches nach Austausch von C_6H_5O gegen Chlor beim Destillieren mit Kalilauge salzsaures Piperidin ergab:

$$CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 - CH_2Cl \\ \diagdown CH_2 - CH_2NH_2 \end{matrix} = CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 - CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \diagup \end{matrix} NH, HCl.$$

3. Ringbildung aus Oxysäuren, halogenierten Säuren und Ketonsäuren.

Aus allen Oxysäuren lassen sich die Elemente des Wassers mehr oder weniger leicht abspalten; die Konstitution der hierbei entstehenden Produkte hängt ab von der Stellung, welche die Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe einnahm. Die α-Oxysäuren bilden nämlich unter Kondensation zweier Moleküle Lactide, aus den β-Oxysäuren entstehen ungesättigte Säuren, die δ- und besonders die γ-Oxysäuren hingegen zeigen ein energisches Bestreben nach Ringschliefsung, so dafs die freien Säuren häufig gar nicht existenzfähig sind. Man beobachtet also auch hier die Neigung zur Bildung fünf- und sechsgliedriger Ringe.

Dieselben Körper, welche durch Wasserabspaltung aus γ- und δ-Oxysäuren entstehen, die sogenannten Lactone, bilden sich auch aus halogenierten Säuren und aus den Ketonsäuren, aus jenen durch Chlorwasserstoffabspaltung beim Kochen mit Wasser oder Sodalösung, aus diesen durch Reduktion: in beiden Fällen ist eine intermediäre Bildung von Oxysäuren

anzunehmen; indessen spalten die halogenierten Säuren auch direkt beim Erhitzen Halogenwasserstoff ab unter Bildung von Lactonen. Erwähnenswert ist noch die Darstellung von Lactonen aus ungesättigten Säuren durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, wobei zweifellos zunächst ebenfalls durch Addition von Wasser Oxysäuren entstehen; so giebt z. B. Allylessigsäure das sogenannte Valerolacton:

$$CH_2 : CH . CH_2 . CH_2 . CO_2H = \underset{\displaystyle \quad |\qquad\qquad\qquad\qquad |}{CH_3 . CH . CH_2 . CH_2 . CO}$$
$$O$$

Von den δ Lactonen, deren einfachster Repräsentant in dieser Arbeit dargestellt wurde, sind bisher nur wenige bekannt. Zuerst hat Wolff[1]) ein solches bereitet, indem er γ-Acetobuttersäure mit Natriumamalgam reduzierte; er erhielt auf diese Weise das Capro-δ-Lacton nach der Gleichung:

$$CH_3 . CO(CH_2)_3 . CO_2H + H_2 =$$
$$CH_3 . CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 \quad + H_2O$$
$$O \text{———————} CO$$

Dann seien noch die Produkte erwähnt, welche Weidel[2]) aus der Nikotinsäure erhielt, als er dieselbe in kochender Kalilauge mit Natriumamalgam behandelte; unter Abspaltung von Ammoniak entstand eine farblose, syrupöse Flüssigkeit, welche beim Fraktionieren zwei Körper ergab: erstens eine Säure $C_4H_6(CO_2H)_2$, welche zu Methylglutarsäure reduziert werden konnte, und zweitens ein Öl, welches bei 222° (60 mm) siedete und anscheinend δ-Valerolacton war.

[1]) Annal. 216, p. 134.

[2]) Weidel, Berichte 24, Ref. 148.

Endlich hat vor einiger Zeit Christ[1]) zwei weitere δ-Lactone dargestellt, das γ-Aethyl-Capro-δ-Lacton und das γ-Benzyl-Capro-δ-Lacton. Er schlug dabei denselben Weg ein, welchen Wolff bei der Darstellung des Capro-δ-Lactons betreten hatte; Christ setzte nämlich zunächst β-Jodpropionsäureester mit Natriumaethyl (resp. -benzyl-)acetessigester zu α-Aethyl-(resp. Benzyl-)glutarsäureester um, gewann dann durch Erhitzen der aus dem Ester bereiteten freien Säure γ-Aethyl (resp. Benzyl) γ-Acetobuttersäure und führte diese durch Reduktion in das entsprechende Lacton über.

Dieser gedrängten Übersicht mögen jetzt die Versuche folgen, welche ich auf Veranlassung von Herrn Professor S. Gabriel unternommen habe zur Synthese substituierter Piperidine und des einfachen δ-Valerolactons.

[1]) Christ, Annal. 268, p. 110.

Experimenteller Teil.

I. Synthese des β-Pipecolins.

Bei seiner Synthese des Piperidins ist Gabriel, wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt, vom Natrium-malonester ausgegangen, welchen er mit γ-Chlor-propylphenyläther kondensierte. Damit war gleichzeitig der Weg gezeigt, auf welchem man zu substituierten Piperidinen gelangen konnte; denn da bei der Kondensation nur eins der beiden im Malonsäureester leicht austauschbaren Wasserstoffatome ersetzt wurde, so blieb noch das zweite übrig, welches voraussichtlich ebenfalls leicht durch Alkyle ersetzt werden konnte.

Durch eine geringe Modifikation dieses synthetischen Verfahrens sollte man aber auch zu substituierten Pyrrolidinen gelangen können, wenn man nämlich statt des γ-Chlorpropylphenyläthers das Bromphenetol (β-Bromäthylphenyläther) zur Kondensation verwendete. Versuche in letzterer Richtung wurden wiederholt angestellt, indessen schliefslich aufgegeben, weil die Ausbeuten sehr schlechte waren: Bei der Darstellung des Bromphenetols aus Aethylenbromid und Phenolnatrium[1]) nach der Gleichung:

[1]) Weddige, Journ. pr. Chem. (2) 24, p. 242.

$$C_6H_5ONa + BrCH_2 - CH_2Br = NaBr + C_6H_5O . CH_2 . CH_2Br$$

ergaben nämlich 81 gr. Aethylenbromid nur etwa 8 gr. Bromphenetol, und aus letzterem wurden bei der Umsetzung mit Natriummalonester überhaupt nicht nennenswerte Ausbeuten des erwarteten β-Phenoxyaethylmalonesters:

$$C_6H_5O . CH_2 . CH_2Br + CHNa(CO_2C_2H_5)_2 = C_6H_5OCH_2 . CH_2 . CH(CO_2C_2H_5)_2 + NaBr$$

gewonnen, so dafs an eine Weiterverarbeitung gar nicht zu denken war.

Im folgenden ist nun der Versuch, ein methyliertes Piperidin auf dem oben angedeuteten Wege herzustellen, durchgeführt worden.

Es wurde zunächst nach der Vorschrift von Gabriel[1]) der γ-Chlorpropylphenyläther dargestellt, indem zu einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol die berechnete Menge Phenol und nach gehörigem Umschütteln Trimethylenchlorbromid gefügt und das Ganze 3—4 Stunden im Sieden erhalten wurde. Die Ausbeute betrug ungefähr 55 pCt. der berechneten.

Um hieraus den γ-Phenoxypropylmethylmalonester zu gewinnen, boten sich zwei Wege: entweder konnte man γ-Chlorpropylphenyläther direkt mit methyliertem Malonester, dem sogenannten Isobernsteinsäureester, umsetzen, oder zunächst aus γ-Chlorpropylphenyläther und Natriummalonester den γ-Phenoxypropylmalonsäureester herstellen und in diesen eine Methylgruppe einführen. Beide Wege wurden eingeschlagen; der letztere erwies sich als der vorteilhaftere.

[1]) Ber. 25, p. 417.

1. Darstellung des γ-Phenoxypropylisobernsteinsäureesters aus γ-Chlorpropylphenyläther und Isobernsteinsäureester.

Der Isobernsteinsäureester wurde nach dem von Züblin[1]) angegebenen Verfahren gewonnen, indem Natriummalonsäureester mit Methyljodid kurze Zeit auf dem Wasserbade digeriert wurde; die Ausbeute betrug 61 pCt. der theoretischen Menge.

Zu einer Lösung von 0,7 gr. Natrium in 15 ccm Methylalkohol fügte ich nun 5 gr. Isobernsteinsäureester; das trübe Gemisch wird mit 5 gr. Chlorpropylphenyläther versetzt und alsdann mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei sich reichlich Chlornatrium ausscheidet. Sobald die alkalische Reaktion verschwunden ist, fügt man zur Lösung des Kochsalzes Wasser hinzu und verjagt die leicht flüchtigen, unzersetzten Teile durch Destillation mit Wasserdampf. Hierauf wurde der Rückstand mit Äther extrahiert und nunmehr unter vermindertem Druck destilliert, da unter gewöhnlichem Druck Zersetzung eintreten würde. Die Substanz siedet bei 130 mm Druck zwischen 268—270°. Die Analysen stimmten auf den erwarteten

γ-Phenoxypropylisobernsteinsäureester

$$C_6H_5O . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C(CH_3) \begin{cases} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{cases}$$

I. 0,2068 gr. Substanz ergaben 0,1488 gr. H_2O und 0,5036 gr. CO_2.

II. 0,2114 gr. Substanz ergaben 0,5125 gr. CO_2 und 0,1550 gr. H_2O.

[1]) Züblin, Ber. 12, p. 1112.

Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5$	Gefunden I.	II.	
C 66,23	66,41	66,12	pCt.
H 7,79	7,97	8,13	„

2. Darstellung des γ-Phenoxypropylisobernsteinsäureesters durch Methylierung des γ-Phenoxypropylmalonsäureesters.

a. Bereitung des γ-Phenoxypropylmalonsäureesters.

Der γ-Phenoxypropylmalonsäureester wurde bereits von Gabriel[1]) bei seiner Synthese des Piperidins gewonnen, aber nicht rein dargestellt. Zu seiner Darstellung löste ich 7,6 gr. Natrium in 150 ccm absoluten Alkohol und setzte dazu 53,3 gr. Malonsäureester und 57 gr. γ-Chlorpropylphenyläther. Nach sechsstündigem Kochen wurde das Unzersetzte mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Das Produkt konnte nur unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden; es siedete bei 140 mm Druck zwischen 265—266° und erwies sich durch die Analysen als der erwartete

γ-Phenoxypropylmalonsäureester.

$$C_6H_5O . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH \begin{matrix} \diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

I. 0,1836 gr. Substanz gaben 0,4406 gr. CO_2 und 0,1196 gr. H_2O.

II. 0,2103 gr. Substanz gaben 0,5052 gr. CO_2 und 0,1423 gr. H_2O.

---

1) Ber. 25, p. 417.

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_5$	Gefunden I.	II.
C 65,30	65,44	65,52 pCt.
H 7,48	7,21	7,51 „

Der Ester, eine dicke Flüssigkeit, erstarrte in der Kälte zu wundervollen rhombischen Tafeln, deren Kanten wohl 1 cm lang waren; er schmilzt bei 32°, nachdem er bei 29° angefangen hat zusammenzusintern.

b. Einwirkung von Jodmethyl auf γ-Phenoxypropylmalonsäureester.

5 gr. Natrium werden in 100 ccm Methylalkohol gelöst und dazu die im vorigen Versuch erhaltenen 65 gr. γ-Phenoxypropylmalonsäureester und 31,4 gr. Jodmethyl gesetzt. Die Reaktion tritt bereits in der Kälte ein und ist nach kurzem Digerieren auf dem Wasserbad am Rückflußkühler beendet. Es haben sich reichliche Mengen von Jodnatrium ausgeschieden, welche nun durch Zusatz von Wasser gelöst werden. Man verjagt den Alkohol mit Wasserdampf und schüttelt den Rückstand — ein gelbes Öl — mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt eine gelbliche Flüssigkeit, welche durch Destillation unter vermindertem Druck wasserklar erscheint. Die Analyse erwies die Identität mit dem aus Isobernsteinsäureester und γ-Chlorpropylphenyläther erhaltenen

γ-Phenoxypropylisobernsteinsäureester.

$$C_6H_5OCH_2 . CH_2 . CH_2 . C(CH_3)\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ —CO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

0,2205 gr. Substanz lieferten 0,5367 gr. CO_2 und 0,1593 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5$	Gefunden
C 66,23	66,34 pCt.
H 7,79	8,02 „

Die Ausbeute an diesem Ester betrug 50 gr., also etwa 73 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

3. Die Verseifung des γ-Phenoxypropylisobernsteinsäureesters

wird am besten mit alkoholischer Kalilauge vorgenommen. Zu diesem Zweck löste ich die 50 gr. des im vorigen Versuch gewonnenen Esters in 250 ccm Methylalkohol und setzte 60 ccm Kalilauge (33 pCt.) hinzu. Nach $^1/_2$stündigem Kochen auf dem Wasserbade war die Reaktion beendet; der Alkohol wurde nun abgedunstet und der syrupöse Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei die Flüssigkeit milchig getrübt erschien. Durch Salzsäure wurde aus dieser Lösung die neue Säure in voluminösen Massen ausgefällt. Als sie nun zur Reinigung in Ammoniak gelöst wurde, blieb ein fester, nicht saurer Körper zurück, welcher nach dem Austreiben des überschüssigen Ammoniaks abfiltriert wurde. Derselbe war in kochendem Wasser kaum, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich und konnte aus verdünntem Alkohol in kleinen Nädelchen (Schmelzpunkt 48°) erhalten werden. Da mir nur eine sehr geringe Menge zur Verfügung stand, so konnte ich nur eine Analyse ausführen, welche folgende Zahlen ergab:

0,2136 gr. Substanz ergaben 0,6287 gr. CO_2 und 0,1466 gr. H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O$	Gefunden
C 80,59	80,29 pCt.
H 7,46	7,63 „

Der Körper hat also die Zusammensetzung eines Allylphenyläthers $C_6H_5O.CH_2.CH:CH_2$; doch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs ein Trimethylenderivat, vielleicht $C_6H_5O.CH\begin{smallmatrix}\diagup CH_2\\ \diagdown CH_2\end{smallmatrix}$ vorliege, auch ein Körper von dem doppelten Molekulargewicht könnte entstanden sein, also etwa $\begin{array}{l} C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\, \| \\ C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH \end{array}$.

Zur genaueren Untersuchung reichte leider die Menge nicht aus. Die Entstehung des Körpers $C_9H_{10}O$ könnte sich nach folgender Gleichung vollzogen haben:

$$C_6H_5O(C_3H_6).C.CH_3\begin{smallmatrix}\diagup CO_2C_2H_5\\ \diagdown CO_2C_2H_5\end{smallmatrix} = C_6H_5O(C_3H_5) + CH(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2.$$

Aus der oben erwähnten ammoniakalischen Lösung wurde die freie Säure durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden; sie fällt zunächst als Öl aus, welches aber bald fest wird und eine weifse Masse darstellt. Der zur Analyse bestimmte Teil wurde aus heifsem Wasser umkrystallisiert. Durch die Analyse erwies sich der Körper als

γ-Phenoxypropylisobernsteinsäure.

$$C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)\begin{smallmatrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{smallmatrix}$$

Analyse: 0,2000 gr. Substanz gaben 0,4534 gr. CO_2 und 0,1129 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_5$	Gefunden
C 61,90	61,82 pCt.
H 6,30	6,03 „

Die Säure ist sehr wenig in kaltem, leicht dagegen in heifsem Wasser, in Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln löslich. Aus Wasser krystallisiert sie in farblosen Blättchen und schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 118°, nachdem sie bereits bei 111° angefangen hat, zusammenzusintern und Gasbläschen zu entwickeln, welche wahrscheinlich aus Kohlensäure bestehen. Das Silbersalz der Säure bildet mikroskopische Nadeln, welche sich am Licht bald zersetzen.

Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

0,1648 gr. Substanz lieferten 0,0758 gr. Ag.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_5Ag_2$	Gefunden
Ag 46,35	45,99 pCt.

Das Bleisalz bildet einen voluminösen weifsen, das Kupfersalz einen blauen Niederschlag.

4. Die Abspaltung von Kohlensäure aus der γ-Phenoxypropylisobernsteinsäure

erfolgt ebenso leicht, wie aus der Malonsäure durch Erhitzen.

Die Säure wurde zu dem Zweck in einem Fraktionierkolben, dessen Kühlrohr schräg nach oben gerichtet war, erhitzt. Sobald sie geschmolzen war, begann eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure, während sich die Masse allmählich bräunte. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung stieg das nun eingesenkte Thermometer schnell auf 327°, und es destil-

lierte jetzt der gröfste Teil bis 330° über; er sammelte sich in der Vorlage als gelbes Öl an, welches in einer Kältemischung zu einer weifsen Masse erstarrte vom Schmelzpunkt 36°. Sie liefs sich jedoch angesichts ihrer grofsen Löslichkeit in Alkohol, Ligroïn und den sonstigen Lösungsmitteln nicht umkrystallisieren. Nach dem Ergebnis der Analyse ist der Körper

α-Methyl-δ-Phenoxyvaleriansäure.

$$C_6H_5OCH_2 . CH_2 . CH_2 . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CO_2H.$$

I. 0,2350 gr. Substanz ergaben 0,5940 gr. CO_2 und 0,1652 gr. H_2O.

II. 0,2031 gr. Substanz gaben 0,5171 gr. CO_2 und 0,1414 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_3$	Gefunden I.	II.
C 69,23	68,93	69,43 pCt.
H 7,69	7,80	7,73 „

Einige Salze der Säure wurden dargestellt. So fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der heifsen Lösung des Ammonsalzes das Silbersalz in mikroskopischen Blättchen aus; mit Kupfersulfat bildet sie einen blauen, mit Bleinitrat einen weifsen Niederschlag.

Die Analyse des Silbersalzes ergab folgendes Resultat:

0,2948 gr. Substanz lieferten 0,1006 gr. Ag.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_3Ag$	Gefunden
Ag 34,28	34,12 pCt.

5. Überführung der α-Methyl-δ-Phenoxyvaleriansäure in α-Methyl-δ-Phenoxyvaleronitril.

Um aus einer Säure das Nitril herzustellen, kann man sie zunächst in den Ester, diesen durch Erhitzen mit konzentriertem Ammoniak in das Amid und letzteres durch Wasserentziehung mittels Phosphorsäureanhydrid in das Nitril überführen. Nachdem ich mich jedoch überzeugt hatte, dafs dieses Verfahren bei einigen phenoxylierten Säuren nur sehr geringe Ausbeuten ergab, versuchte ich, auf dem von Krüss[1]) angegebenen Wege, auf welchem derselbe sehr gute Ausbeuten erzielte, aus der Säure direkt durch Erhitzen mit Bleirhodanat zum Nitril zu gelangen.

5 gr. Säure wurden zu dem Ende mit 8 gr. Bleirhodanat gemischt und in einem Fraktionierkolben erhitzt. Es entwickeln sich sofort Dämpfe von Blausäure, Schwefelwasserstoff etc., während die Masse allmählich flüssig wird und ins Schäumen gerät. Hat die Gasentwickelung und das Schäumen aufgehört, so erhitzt man stärker: es destilliert alsdann zwischen 295 und 305° ein trübes, gelbes Öl über, welchem beigemengte Schwefelverbindungen einen unangenehmen Geruch verleihen. Durch Schütteln mit Natronlauge wird es von sauren Beimengungen befreit, mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Äthers nochmals destilliert. Es geht bei etwa 300° als klares, gelbes Öl über und besteht den Analysen zufolge aus

α-Methyl-δ-Phenoxyvaleronitril.

$$C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CN$$

---

[1]) Krüss, Ber. 17, p. 1766.

I. 0,2034 gr. Substanz lieferten 0,5692 gr. CO_2 und 0,1503 gr. H_2O.

II. 0,2000 gr. Substanz gaben bei 27,5° und 754,8 mm Druck 13,6 ccm N.

Berechnet für $C_{12}H_{15}ON$	Gefunden I.	II.	
C 76,19	76,30	—	pCt.
H 7,93	8,21	—	„
N 7,40	—	7,34	„

Die Umsetzung der Säure mit Bleirhodanat wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\,C_6H_5O\,(CH_2)_3\,.\,CH\,(CH_3)\,CO_2H + Pb\,(CNS)_2 =$$
$$2\,CO_2 + H_2S + PbS + 2\,C_6H_5O\,(CH_2)_3\,.\,CH\,(CH_3)\,CN.$$

Im Fraktionierkolben blieb trocknes Schwefelblei zurück.

6. Reduktion des α-Methyl-δ-Phenoxyvaleronitrils.

Die Reduktion des Nitrils zu dem zugehörigen Amin nimmt man nach der bekannten Ladenburg'schen Methode[1]) vor. 4 gr. Nitril wurden in 150 ccm absoluten Alkohol gelöst und dazu in drei Portionen 8 gr. Natrium in Form dünner Scheiben gesetzt. Ist alles Natrium gelöst, so wird der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben; hierbei geht ein Teil des Amins über, wie der starke Amingeruch des Destillats verrät; indessen zeigte die Titration mit Normalsalzsäure, daſs nur Spuren mit übergerissen waren; die Hauptmenge ist im Kolben zurückgeblieben und schwimmt als braunes Öl auf der Flüssigkeit. Das Öl wird nun mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung abgehoben und durch Schütteln mit Salzsäure von der Base befreit.

[1]) Ladenburg, Ber. 18, p. 2956.

Beim Eindampfen der salzsauren Lösung resultieren 5 gr. krystallinischen Chlorhydrats. Dies giebt auf Zusatz von Kalilauge die freie Base in Gestalt eines gelben Öls, welches äufserst begierig aus der Luft Kohlensäure anzieht. Statt der freien Base wurden deshalb einige ihrer Salze analysiert.

Das Chlorhydrat

$$C_6H_5O(CH_2)_3 . \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} - CH_2NH_2, HCl$$

tritt in kleinen, hygroskopischen Nadeln auf und schmilzt bei 88°. Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat.

0,2203 gr. Substanz gaben 0,1337 gr. AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{20}NOCl$	Gefunden
Cl 15,46	15,02 pCt.

Das Pikrat

$$C_6H_5O(CH_2)_3 \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} - CH_2 . NH_2, C_6H_3N_3O_7$$

wird aus dem salzsauren Salz auf Zusatz von Natriumpikrat in kleinen Nadeln (Schmelzpunkt 106 — 110°) erhalten.

Analysen: I. 0,1538 gr. Substanz gaben 0,2896 gr. CO_2 und 0,0775 gr. H_2O.

II. 0,2032 gr. Substanz lieferten bei 20° und 753,2 mm Druck 23,75 ccm N.

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_8N_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C 51,18	51,34	—	pCt.
H 5,21	5,59	—	„
N 13,27	—	13,24	„

Das Chloroplatinat

$$(C_6H_5O(CH_2)_3 . \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} . CH_2NH_2)_2 H_2PtCl_6$$

fällt in gelben Nädelchen aus, welche sich in der Hitze zersetzen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2171 gr. Substanz lieferten 0,0535 gr. Pt.

Berechnet für $(C_{12}H_{19}NO . HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24,45	24,64 pCt.

7. Einwirkung von Salzsäure auf β-Methyl-ε-Phenoxy-amylamin.

Um die Phenoxygruppe durch Chlor zu ersetzen, wurde das salzsaure β-Methyl-ε-Phenoxyamylamin mit der 3—4fachen Menge roher, rauchender Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und drei Stunden lang auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt ist jetzt braun und riecht stark nach Phenol. Um dieses zu verflüchtigen, wurde das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein dunkelbrauner Syrup zurückbleibt, der bald fest wird. Zur weiteren Reinigung löst man ihn in wenig Wasser, filtriert die Lösung von dem Ungelösten ab und dampft wieder ein. Das Salz ist sehr hygroskopisch, daher wurde statt seiner das Pikrat der Analyse unterworfen.

Um letzteres zu gewinnen, löste ich 1 gr. des rohen Chlorhydrats in wenig Wasser und fügte zunächst nur etwa 5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Pikrat-Lösung unter heftigem Umrühren hinzu, wobei eine schmutziggelbe, zähe Masse ausfiel, welche abfiltriert wurde; bei Zusatz von weiteren 5 ccm war die Fällung bereits viel heller, aber auch noch nicht als rein anzusehen; jetzt konnte

aber aus dem Filtrat ein reines Pikrat in glänzenden, flachen Nadeln gefällt werden. Durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser wurde es schliefslich in Nädelchen vom Schmelzpunkt 65—66° gewonnen.

Die Analysen stimmen auf

pikrinsaures β-Methyl-ε-Chloramylamin

$$Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2NH_2, C_6H_3N_3O_7$$

I. 0,2245 gr. Substanz gaben 0,3354 gr. CO_2 und 0,0990 gr. H_2O.

II. 0,1854 gr. Substanz lieferten 0,0746 gr. AgCl.

Berechnet für $ClC_{12}H_{17}N_4O_7$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C 40,56	40,73	—	pCt.
H 4,76	4,90	—	„
Cl 10,14	—	10,06	„

Das Chloroplatinat

$$(Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2NH_2)_2 H_2PtCl_6$$

bildet schwerlösliche, gelbe Blättchen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1753 gr. Substanz lieferten 0,0507 gr. Pt.

Berechnet für $(C_6H_{15}NCl_2)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 28,63	28,93 pCt.

8. Verhalten des freien β-Methyl-ε-Chloramylamins.

Setzt man zu der Lösung des salzsauren β-Methyl-ε-Chloramylamins zur Freimachung der Base Kalilauge, so tritt starker Amingeruch auf. Das Ganze wurde

nun mit überschüssigem Alkali im verschlossenen Kölbchen auf 100° erhitzt, alsdann die freie Base mit Wasserdampf destilliert und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen des salzsauren Destillats bleibt eine hellgelbe Masse zurück, welche auf Zusatz von Kalilauge den charakteristischen Piperidingeruch zeigt.

Beim Erhitzen schien sich also das freie β-Methyl-ε-Chloramylamin unter Ringbildung umgesetzt zu haben nach der Gleichung:

$$\begin{array}{llll} & \diagup CH_2 - CH_2Cl & & \diagup CH_2 - CH_2 \\ CH_2 & & = CH_2 & \qquad\qquad \rangle NH, HCl. \\ & \diagdown CH - CH_2NH_2 & & \diagdown CH - CH_2 \\ & \quad | & & \quad | \\ & \quad CH_3 & & \quad CH_3 \end{array}$$

Es müfste dann das salzsaure β-Methylpiperidin (β-Pipecolin) entstanden sein, welches zuletzt von Bachér[1]) durch Reduktion des β-Picolins erhalten worden ist. Früher wurde das β-Pipecolin bereits von Hesekiel[2]) dargestellt und genauer untersucht: auch Stoehr[3]) hat es gewonnen und zwar als Spaltungsprodukt des Strychnins, als er das Alkaloïd über Kalk destillierte.

Dafs die von mir dargestellte Base mit dem benannten β-Pipecolin identisch ist, läfst sich aus folgenden Beobachtungen schliefsen.

Das Jodcadmiumdoppelsalz des β-Pipecolins $(C_6H_{13}N \cdot HJ)_2\,CdJ_2 + H_2O$ bildet nach Hesekiel weifse Schuppen vom Schmelzpunkt 144—145°; ich habe aus meiner Base ein Salz von gleichen Eigenschaften

1) Bachér, Inaug.-Dissert., Kiel 1889.

2) Hesekiel, Ber. 18, p. 910 ff.

3) Stoehr, Ber. 20, p. 2732.

erhalten. Auch das Chloroplatinat, welches im Wasser ziemlich leicht löslich ist und bei 192° unter Zersetzung schmilzt, und endlich das Pikrat, das sich in Wasser und Alkohol löst und kleine, gelbe Prismen bildet vom Schmelzpunkt 135°, stimmten in ihren Schmelzpunkten mit den von andern Autoren dargestellten Salzen überein. Ich habe schliefslich, um auch auf analytischem Wege das Vorliegen des β-Pipecolins nachzuweisen, das Pikrat analysiert.

0,1803 gr. Substanz lieferten 0,2914 gr. CO_2 und 0,0802 gr. H_2O.

Berechnet für $C_6H_{13}N, C_6H_3N_3O_6$	Gefunden
C 43,90	44,07 pCt.
H 4,87	4,93 „

Zweiter Teil.

Darstellung des δ-Valerolactons.

Die Schwierigkeiten, die sich bisher der Darstellung des einfachsten δ-Lactons, des δ-Valerolactons, entgegenstellten, beruhten wohl hauptsächlich auf der Unzugänglichkeit der δ-Oxy- resp. δ-Chlor-valeriansäure.

Letztere Verbindungen sollten sich aber aus dem im ersten Teil erwähnten γ-Phenoxypropylmalonsäureester gewinnen lassen, denn man durfte erwarten, in der aus ihm erhältlichen δ-Phenoxyvaleriansäure die Phenoxygruppe durch Chlor ersetzen zu können. Es wurden in dieser Richtung folgende Versuche angestellt.

1. Einwirkung von Salzsäure auf δ-Phenoxyvaleriansäure.

Um die zu diesem Versuch nötige δ-Phenoxyvaleriansäure zu gewinnen, wurde der γ-Phenoxypropylmalonsäureester verseift und alsdann durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure in die gewünschte Säure übergeführt.

Von der δ-Phenoxyvaleriansäure wurden 15 gr. zur Abspaltung der Phenoxygruppe mit 60 ccm rauchender Salzsäure im Einschliefsrohr drei Stunden auf 180°

erhitzt. Nach dem Erhitzen bildete der Rohrinhalt zwei Schichten und roch stark nach Phenol. Das Ganze wurde nun auf dem Wasserbade eingedampft; es hinterbleibt ein dunkler, fast schwarzer Rückstand, welcher einen sehr unangenehmen, fäcalartigen Geruch besitzt.

Es erwies sich zweckmäfsig, die Säure zur Reinigung in den Ester überzuführen.

2. Darstellung des δ-Chlorvaleriansäureesters.

Der Rückstand (5 gr.) der rohen Säure des vorigen Versuchs wurde bei 100° entwässert und dann mit 25 ccm absoluten Alkohol aufgenommen. In die schwarze Lösung leitete ich einen Strom trocknen Salzsäuregases bis zur Sättigung; dann wurde das Ganze mit der vierfachen Menge Wasser versetzt und der entstandene Ester mit Äther ausgezogen. Leider ist die Ausbeute sehr gering, 15 gr. δ-Phenoxyvaleriansäure gaben nur etwa 2 gr. Ester. Das Produkt destillierte bei 205—206° als farblose Flüssigkeit, welche in der Verdünnung einen ananasähnlichen, in etwas gröfseren Quantitäten dagegen einen widerlichen Geruch besitzt.

Die Analysen stimmten auf den erwarteten

δ-Chlorvaleriansäureester

$$Cl . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO_2 C_2 H_5$$

I. 0,2604 gr. Substanz lieferten 0,4860 gr. CO_2 und 0,1770 gr. H_2O.

II. 0,2596 gr. Substanz gaben 0,2307 gr. AgCl.

Berechnet für $Cl C_7 H_{13} O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C 51,06	50,89	—	pCt.
H 7,90	7,55	—	„
Cl 21,58	—	22,18	„

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der V. Meyerschen Methode ergab folgendes Resultat: 0,0731 gr. Substanz verdrängten in Dampfform bei 745 mm Druck und 14° Temperatur ein Luftvolumen von 11,3 ccm.

	Berechnet für $ClC_7H_{13}O_2$	Gefunden
auf Luft bezogen	5,69	5,44
auf Wasserstoff bezogen	164,5	157,1.

3. Die Verseifung des δ-Chlorvaleriansäureesters

wurde in der Weise bewerkstelligt, dafs man 1 gr. Ester mit 10 ccm reiner, rauchender Salzsäure im Rohr 1 Stunde lang auf 100° erhitzte. Die entstandene klare Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein braunes Öl verblieb, welches zweifellos die erwartete

δ-Chlorvaleriansäure

$$Cl.CH_2.CH_2CH_2.CH_2.CO_2H$$

darstellte.

Diese Säure erstarrt in einer Kältemischung zu einer Krystallmasse, welche wenig über 0° (etwa + 4°) schmilzt; die Ausbeute der Säure aus dem Ester ist fast quantitativ.

Die nachweislich Chlor enthaltende Säure löst sich in Wasser mit saurer Reaktion; ihre Salze sind zum gröfsten Teil in Wasser leicht löslich; unlöslich ist das Silbersalz; dasselbe ist aber überaus lichtempfindlich und zersetzt sich bei dem Versuch, es aus heifsem Wasser umzukrystallisieren, leicht.

Ich glaubte, im Hinblick auf die sehr geringe Menge von der Analyse der freien Säure oder ihrer Salze Abstand nehmen zu können, und untersuchte schliefslich

4. den Zerfall der δ-Chlorvaleriansäure in der Hitze.

Wenn der Körper in der That aus δ-Chlorvaleriansäure bestand, so sollte sich durch Erhitzen aus ihm unter Abspaltung von Salzsäure ein Lacton gewinnen lassen. Der Versuch bestätigte diese Annahme. 3 gr. der Substanz wurden in einem oben mit einem Korken verschlossenen Fraktionierkolben, dessen Kühlrohr schräg nach oben gerichtet und zur Abhaltung von Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, zum gelinden Sieden erhitzt. Bald trat reichliche Salzsäureentwicklung ein, die nach etwa einer Stunde beendet schien. Allein der Kolbeninhalt lieferte bei der Destillation noch immer ein chlorhaltiges Produkt. Erst nach erneutem, längeren Erhitzen erhielt ich bei der Destillation eine schwach gelblich gefärbte, vollständig halogenfreie Flüssigkeit, welche einen eigentümlichen, viel besseren Geruch als die chlorierte Säure besafs. Leider konnte bei der geringen Menge, welche überdestillierte, der Siedepunkt nicht scharf bestimmt werden, er liegt etwa bei 230°.

Die sofort angestellte Analyse ergab folgende Zahlen, welche auf das erwartete

δ-Valerolacton

$$\underset{\underset{O}{|}}{CH_2} . CH_2 . CH_2 . CH_2 . \underset{|}{CO}$$

gut stimmten.

0,1574 gr. Substanz gaben 0,3467 gr. CO_2 und 0,1188 gr. H_2O.

Berechnet für $C_5H_8O_2 = 100$	Gefunden
C 60,00	60,07 pCt.
H 8,00	8,38 „

Demnach ist die Reaktion offenbar im Sinne der Gleichung:

$$Cl\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO_2H = HCl +$$

$$\begin{array}{l} CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2 \\ \,| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ O \text{———————————} CO \end{array}$$

verlaufen.

Das δ-Valerolacton löst sich in Wasser, Alkohol und Äther leicht und bildet mit Alkalien Salze der Oxysäure.

5. Einwirkung von Baryt auf das δ-Valerolacton.

Bei der Einwirkung von Baryt auf δ-Valerolacton mufste das Bariumsalz der δ-Oxyvaleriansäure entstehen. Eine Lösung des Lactons wurde daher mit überschüssigem Baryt gekocht und von dem Überschufs des letzteren alsdann durch Kohlensäure befreit. Die Lösung enthielt δ-oxyvaleriansaures Barium, aus welchem nach dem Einengen der Lösung auf Zusatz von Silbernitrat eine gelblich weifse krystallinische Fällung entstand. Dieselbe war nach dem Ergebnis der Analyse:

δ-oxyvaleriansaures Silber.

$$\begin{array}{l} CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO_2Ag \\ \,| \\ OH \end{array}$$

0,1321 gr. Substanz gaben 0,0638 gr. Ag.

Berechnet für $C_5H_9O_3Ag$	Gefunden
Ag 48,00	48,29 pCt.

Anhang.

Da Tri-, Tetra- und Pentamethylendiamin durch Abspaltung von Ammoniak in vier-, fünf- und sechsgliedrige Imine übergehen, so war es interessant, zu erfahren, ob Hexamethylendiamin ein ähnliches Verhalten zeigen, d. h. einen siebengliedrigen Ring liefern würde. Ich versuchte daher, zunächst das Hexamethylendiamin zu erhalten; leider habe ich meine Absicht nicht erreicht, doch möge es mir gestattet sein, die Beobachtungen, welche ich bei dem Versuch gemacht habe, mit wenigen Worten zu schildern.

Ich versuchte, γ-Chlorpropylphenyläther mit Natrium zu Diphenoxyhexamethylen zu kondensieren nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2Cl + Na_2$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2 \end{array} + 2\,NaCl.$$

In letzterem sollten die Phenoxygruppen gegen Chlor und dieses alsdann gegen Amidogruppen ausgetauscht werden.

Aber bereits die erste Reaktion verlief nicht in dem gewünschten Sinne.

Einwirkung von Natrium auf γ-Chlorpropylphenyläther.

In 30 ccm absolut trocknen Äther wurden 1,4 gr. Natrium in Form dünner, blanker Scheiben gegeben

und dann, nachdem die spärlich auftretende Gasentwickelung fast vollständig verschwunden war, 10 gr. γ-Chlorpropylphenyläther hinzugefügt. Auf den Kolben setzte ich, um alle Feuchtigkeit abzuhalten, ein mit einem Chlorcalciumrohr versehenes Glasrohr auf. Zunächst war keine Einwirkung zu bemerken, als ich aber das Reaktionsgemisch 24 Stunden sich selbst überlassen hatte, war bereits ein Teil des Natriums umgesetzt, nach weiteren 24 Stunden war von metallischem Natrium nichts mehr vorhanden und die Reaktion als beendet anzusehen. Auf dem Boden des Kolbens hatte sich ein braunes Pulver ausgeschieden, von dem die ätherische Lösung nunmehr abgegossen wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers aus der letzteren war es schon auffällig, dafs nur ein geringer flüssiger Rückstand (A) blieb, während die Menge des ätherunlöslichen Produkts (B) verhältnismäfsig grofs war.

Bei der Destillation von A ging nun der gröfste Teil bei 242° über, und es stellte sich durch zwei Analysen heraus, dafs unzersetzter

γ-Chlorpropylphenyläther

$C_6H_5O \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2Cl$

vorlag:

I. 0,2265 gr. Substanz gaben 0,5261 gr. CO_2 und 0,1418 gr. H_2O.

II. 0,2388 gr. Substanz lieferten 0,5531 gr. CO_2 und 0,1420 gr. H_2O.

Berechnet für $C_6H_5OC_3H_6Cl$	Gefunden I.	Gefunden II.
C 63,34	63,61	63,16 pCt.
H 6,45	6,95	6,61 „

Dem nach Abdestillieren des γ-Chlorpropylphenyläthers verbliebenen Reste konnte mit heifsem absoluten

Alkohol noch ein Körper entzogen werden, welcher beim Erkalten der alkoholischen Lösung in weifsen Blättchen krystallisierte und bei 78° schmolz. Die alkoholische Mutterlauge schied auf Zusatz von Wasser einen gleichfalls weifsen Körper vom Schmelzpunkt 52° aus; die Ausbeute beider Körper war minimal, selbst aus gröfseren Portionen erhielt ich kaum genug für eine Analyse, so dafs an eine weitere Untersuchung der Produkte nicht zu denken war.

Die Analysen ergaben annähernd übereinstimmende Zahlen:

I. 0,1510 gr. des bei 78° schmelzenden Körpers ergaben 0,4461 gr. CO_2 und 0,1087 gr. H_2O.

II. 0,1235 gr. des bei 52° schmelzenden Körpers lieferten 0,3646 gr. CO_2 und 0,0874 gr. H_2O.

Berechnet		Gefunden		
für $(C_6H_5OC_3H_6)_2$;	für $C_6H_5OC_3H_5$	für I.	für II.	
C 80,00	80,59	80,57	80,51	pCt.
H 8,15	7,46	8,00	7,86	„

Es scheint demnach, dafs beide dieselbe Verbindung nur in verschiedenen Reinheitsgraden darstellen. Das erwartete Diphenoxyhexamethylen $(C_6H_5O)_2 : (CH_2)_6$ liegt jedenfalls nicht vor, da die Wasserstoffzahlen zu gering gefunden wurden; dagegen deuten die Analysen darauf hin, dafs die Substanzen einen Allyl- oder Trimethylenäther des Phenols vorstellen.[1])

Um zu sehen, in welchem Sinne die Reaktion in der Hauptsache verlaufen war, untersuchte ich noch das ausgeschiedene braune Salz (B), welches beim Aufstreichen auf Thon weifs wurde. Dasselbe enthielt

---

[1]) Vgl. das im ersten Teil bei der Verseifung des γ-Phenoxypropylisobernsteinsäureesters erhaltene Nebenprodukt (p. 19 und 20).

organische Substanz und schied beim Auflösen in Wasser und Versetzen mit Salzsäure ein Öl aus, welches als Phenol leicht zu erkennen war: es besafs den Geruch des Phenols, gab mit Eisenchlorid violette Färbung und krystallisierte von Wasser befreit in den charakteristischen, langen Nadeln aus und lieferte Tribromphenol. — Der Rest des Salzes war Chlornatrium. Die Reaktion ist also wahrscheinlich folgendermafsen verlaufen:

$$C_6H_5O\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,Cl + Na_2 = NaCl +$$
$$C_6H_5ONa + \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{array} \quad (?)$$

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Frühling 1892 noch unter den Augen A. W. von Hofmanns begonnen und im Wintersemester 1892/93 zum Abschlufs gebracht. Es sei mir vergönnt, an dieser Stelle jenes als Forscher wie als Mensch gleich ausgezeichneten Mannes in dankbarer Verehrung zu gedenken.

Gleichzeitig erfülle ich eine mir angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. S. Gabriel für die unausgesetzte Aufmerksamkeit, welche er meinen Untersuchungen schenkte, und für seine wertvollen Ratschläge herzlich zu danken.

Auch Herrn Professor Dr. E. Fischer fühle ich mich für das mir stets gezeigte Wohlwollen zu bestem Dank verpflichtet.

Thesen.

I.

Der Isomorphismus ist kein sicheres Mittel zur Atomgewichtsbestimmung.

II.

Für das Studium der Physik ist bei dem heutigen Stande der Wissenschaft abgesehen von einer genauen Kenntnis der Experimentalchemie auch eine eingehende Beschäftigung mit der Konstitution und den Isomerieverhältnissen von Verbindungen erforderlich.

III.

Die Realbildung steht an sich der Gymnasialbildung nicht nach.

Vita.

Natus sum, Robertus Funk, Berolinensis die IV. mensis Maii anno h. s. LXIX patre Roberto, qui me puero decessit, matre Bertha e gente Hönicke, quibus non minores gratias quam vitrico meo Julio e gente Leo pro summo erga me amore et caritate debeo. Fidem profiteor evangelicam.

Primis litterarum rudimentis atque postea ipsius gymnasii studiis Berolini in gymnasio Ascaniensi imbutus vere anni h. s. LXXXIX testimonium maturitatis impetravi.

Apud facultatem philosophicam universitatis litterariae Friedericae-Guilelmae inscriptus per octo semestria studiis me dedi chemicis, physicis, philosophicis. Docuerunt me viri doctissimi:

Dilthey, Engler, Fischer, Gabriel, de Hofmann †, Kundt, Meyer, Rammelsberg, Sell, Tiemann, Volkens, Wagner, Westermaier, Wichelhaus,

quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago quam maximas.